

2/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013610985
WPI Acc No: 2001-095193/ 200111
XRAM Acc No: C01-028554

Impact resisting resin composition, in which vinyl type monomer is graft-polymerized on composite rubber particles comprising silicone rubber and conjugated diene type rubber

Patent Assignee: KANEKA CORP (KANF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000302941	A	20001031	JP 99113479	A	19990421	200111 B

Priority Applications (No Type Date): JP 99113479 A 19990421

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000302941	A	19	C08L-051/04	

Abstract (Basic): JP 2000302941 A

NOVELTY - An impact resisting resin composition comprises graft copolymer in which vinyl type monomer is graft-polymerized on composite rubber particles comprising silicone rubber and conjugated diene type rubber, and graft copolymer in which vinyl type monomer is graft-polymerized on acrylic type rubber particles, and/or vinyl type monomer is graft-polymerized on silicone rubber particles.

DETAILED DESCRIPTION - An impact resisting resin composition, comprising:

(A) 5 - 95 wt% of graft copolymer in which vinyl type monomer is graft-polymerized on composite rubber particles having an average particle size of 200 - 800 nm, comprising silicone rubber and conjugated diene type rubber; and

(B) 5 - 95 wt% of graft copolymer in which vinyl type monomer is graft-polymerized on acrylic type rubber particles having an average particle size of 10 - 200 nm, and/or vinyl type monomer is graft-polymerized on silicone rubber particles having an average particle size of 10 - 200 nm.

The composite rubber particles are obtained by mixing silicone rubber latex and conjugated diene type rubber latex such that the silicone content becomes 1 - 90 wt.% of the rubber component, followed by flocculation and co-fattening. 100 parts by weight (solid content) of mixed latex, and 0.1 - 15 parts by weight (solid content) of acid group containing copolymer latex (obtained by copolymerization of 1 - 30 wt.% of an unsaturated acid monomer, 35 - 99 wt.% of (meth)acrylic ester monomer and 0 - 35 wt.% of another monomer) are mixed and subjected to flocculation and co-fattening to give an impact resisting resin composition. An impact resisting thermoplastic resin composition comprising 3 - 95 parts by weight of an impact resisting resin composition, 5 - 97 parts by weight of a thermoplastic resin to make a total of 100 parts by weight.

USE - None given.

ADVANTAGE - The impact resisting resin composition shows excellent impact resistance at a low temperature.

pp; 19 DwgNo 0/0

Title Terms: IMPACT; RESISTANCE; RESIN; COMPOSITION; VINYL; TYPE; MONOMER;

GRAFT; COMPOSITE; RUBBER; PARTICLE; COMPRISE; SILICONE; RUBBER; CONJUGATE
; DIENE; TYPE; RUBBER

Derwent Class: A12; A14; A26

International Patent Class (Main): C08L-051/04

International Patent Class (Additional): C08F-265/06; C08F-291/02;
C08L-025/06; C08L-025/12; C08L-025/16; C08L-027/06; C08L-033/10;
C08L-035/06; C08L-051/06; C08L-051/08; C08L-067/00; C08L-069/00;
C08L-071/12; C08L-077/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-B01B; A06-A00B; A07-A04F; A09-A05A

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; G0022-R D01 D51 D53 G0102-R G0022 D12 D10 D18 H0146; R00817
G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12 H0146; R00446
G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35
H0146; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58
D60 D84 F36 F35 H0146; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58
D69 D82 C1 7A H0146; G0817-R D01 D51 D54 D56; H0088 H0011; H0124-R;
P1445-R F81 Si 4A; S9999 S1456-R; H0124-R; P1741 ; P1796 ; P0088
002 018; G0022-R D01 D51 D53 G0102-R G0022 D12 D10 D18 H0146; R00817
G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12 H0146; R00446
G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35
H0146; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58
D60 D84 F36 F35 H0146; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58
D69 D82 C1 7A H0146; P0088-R; H0124-R; H0088 H0011; S9999 S1456-R;
P1741 ; P1796
003 018; G0339-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D63 F41 F89 H0146;
P0088-R; H0124-R; H0088 H0011; S9999 S1456-R
004 018; G0817-R D01 D51 D54 D56; G0339-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26
D51 D53 D63 F41 F89 H0146; H0088 H0011; H0124-R; P1445-R F81 Si 4A;
S9999 S1456-R; H0124-R; P0088
005 018; ND04; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747; K9745-R; N9999 N6439;
B9999 B3178; K9665
006 018; B9999 B5209 B5185 B4740

<02>

001 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76
D88; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 C1 7A;
R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63
D85 F41 F89; H0317; H0000; P1741 ; P1796 P1809 ; P0088 ; P0113 ;
P1752
002 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76
D88; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12;
H0317; H0022 H0011; P1741 ; P0088 ; P0157
003 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76
D88; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12;
R06723 G0760 G0022 D01 D19 D18 D23 D22 D32 D41 D51 D53 D59 D75 D76
D90 F72 E00 E01; H0317; H0033 H0011; P1741 ; P0088
004 018; R00673 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76
D89; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12;
H0317; H0022 H0011; P1741 ; P0088
005 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76
D88; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58
D63 D85 F41 F89; H0317; H0022 H0011; P1741 ; P0088
006 018; H0317; P0862 P0839 F41 F44 D01 D63
007 018; H0317; P0635-R F70 D01
008 018; H0317; P0839-R F41 D01 D63
009 018; H0317; P0997 P0964 H0293 F34 D01 D18

010 018; ND04; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747; K9745-R; N9999 N6439;
B9999 B3178; K9665

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-302941

(P2000-302941A)

(43)公開日 平成12年10月31日(2000.10.31)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 L 51/04
C 08 F 265/06
291/02
C 08 L 25/06
25/12

識別記号

F I

C 08 L 51/04
C 08 F 265/06
291/02
C 08 L 25/06
25/12

テマコード(参考)

4 J 0 0 2
4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-113479

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(22)出願日

平成11年4月21日(1999.4.21)

(72)発明者 宮武 信雄

兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-9-24

(72)発明者 瀧川 和徳

兵庫県高砂市西畠1-13-2-304

(72)発明者 中森 大介

兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-10-17

(72)発明者 濱口 茂樹

兵庫県宝塚市宝梅3-1-15

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐衝撃性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 耐衝撃性、特に低温下での耐衝撃性が優れた樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) シリコーンゴムと共役ジエン系ゴムからなる、平均粒子径200~800nmの複合ゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体5~95% (重量%) と (B) 平均粒子径10~200nmのアクリル系ゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体および(または) 平均粒子径10~200nmのシリコーンゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体5~95% とかなる耐衝撃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) シリコーンゴムと共にジエン系ゴムからなる、平均粒子径200～800nmの複合ゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体5～95重量%と (B) 平均粒子径10～200nmのアクリル系ゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体および (または) 平均粒子径10～200nmのシリコーンゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体5～95重量%とからなる耐衝撃性樹脂組成物。

【請求項2】 複合ゴム粒子が、シリコーンゴムラテックスと共にジエン系ゴムラテックスとを、シリコーン含有量が全ゴム成分中の1～90重量%になるように混合してえられた混合ラテックスを凝集共肥大化することによりえられたものである請求項1記載の耐衝撃性樹脂組成物。

【請求項3】 混合ラテックス100重量部(固形分)に対して、不飽和酸単量体1～30重量%、(メタ)アクリル酸エステル単量体35～99重量%、およびこれらと共重合可能な他の単量体0～35重量%を共重合させて調製した酸基含有共重合体ラテックス0.1～15重量部(固形分)を添加して凝集共肥大させてえられたものである請求項2記載の耐衝撃性樹脂組成物。

【請求項4】 ビニル系単量体が、芳香族ビニル単量体、シアノ化ビニル単量体、ハロゲン化ビニル単量体、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸エステル単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1、2または3記載の耐衝撃性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載の耐衝撃性樹脂組成物3～95重量部と、熱可塑性樹脂5～97重量部とを合計量が100重量部になるように配合してなる耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステルおよびポリフェニレンエーテルよりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂である請求項5記載の耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコーンゴムと共にジエン系ゴムとからなる複合ゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合してえられるグラフト共重合体と、アクリル系ゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合してえられるグラフト共重合体および(または)シリコーンゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合してえられ

るグラフト共重合体とからなる耐衝撃性に優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂にゴム成分を含むグラフト共重合体を配合して耐衝撃性を向上させることは、従来から広く行われている。

【0003】ゴム成分としては、できるだけガラス転移温度(Tg)の低いものを用いることが耐衝撃性を発現させるのに有利であるといわれている。実際、Tgが-50℃前後のポリアクリル酸ブチルゴム成分を含むグラフト共重合体を配合した樹脂よりも、Tgが-80℃程度と低いポリブタジエン系ゴム成分を含むグラフト共重合体を配合した樹脂、たとえばアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)を配合した方が耐衝撃性にすぐれる。

【0004】ゴムのTgの低さという点では、ポリオルガノシロキサン(以下、シリコーンともいう)ゴム、たとえばポリジメチルシロキサンゴムはTgが-120℃前後であることから、シリコーンゴム成分を含むグラフト共重合体を利用することができますればポリブタジエン系ゴム成分を含むものに比べてさらに高い耐衝撃性を期待することができる。

【0005】このようなことから、近年、シリコーンゴムやシリコーンゴムを含む複合ゴムからのグラフト共重合体を用いて熱可塑性樹脂の耐衝撃性を改善する検討が広く行われている。

【0006】たとえば、特開平4-100812号公報には、シリコーンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分とが相互に分離できないように絡み合った構造を有する複合ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体を用いることが記載されている。また、特開平4-239015号公報には、シリコーンゴム成分とブタジエンゴム成分とが相互に分離できないように絡み合った構造を有する複合ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体を用いることが記載されている。さらに、特開平6-49313号公報には、シリコーンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレート成分とが相互に分離できないように絡み合った構造を有する複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体と、アクリルゴムにビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体の2種のグラフト共重合体を用いることが記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記グラフト共重合体を用いてえられた耐衝撃性樹脂組成物の耐衝撃性は未だ満足いくものではなく、とくに低温下でより高い耐衝撃性を発現する耐衝撃性樹脂組成物の開発が課題であった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題に対して鋭意検討を重ねた結果、シリコーンゴムと共役ジエン系ゴムからなる、特定の平均粒子径を有する複合ゴム粒子に、ビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体と、特定の平均粒子径を有するアクリル系ゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体および（または）特定の平均粒子径を有するシリコーンゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体とを混合することにより、耐衝撃性に優れた樹脂組成物がえられることを見出し、また該耐衝撃性樹脂組成物を更に各種熱可塑性樹脂に配合することで耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物がえられることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、（A）シリコーンゴムと共役ジエン系ゴムからなる、平均粒子径200～800nmの複合ゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体5～95%（重量%、以下同様）と（B）平均粒子径10～200nmのアクリル系ゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体および（または）平均粒子径10～200nmのシリコーンゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体5～95%とからなる耐衝撃性樹脂組成物（請求項1）、複合ゴム粒子が、シリコーンゴムラテックスと共役ジエン系ゴムラテックスとを、シリコーン含有量が全ゴム成分中の1～90%になるように混合させてえられた混合ラテックスを凝集共肥大させることによりえられたものである請求項1記載の耐衝撃性樹脂組成物（請求項2）、混合ラテックス100部（重量部、以下同様）（固形分）に対して、不飽和酸単量体1～30%、（メタ）アクリル酸エステル単量体35～99%、およびこれらと共重合可能な他の単量体0～35%を共重合させて調製した酸基含有共重合体ラテックス0.1～1.5部（固形分）を添加して凝集共肥大させてえられたものである請求項2記載の耐衝撃性樹脂組成物（請求項3）、ビニル系単量体が、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、ハロゲン化ビニル単量体、（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸エステル単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1、2または3記載の耐衝撃性樹脂組成物（請求項4）、請求項1、2、3または4記載の耐衝撃性樹脂組成物3～95部と、熱可塑性樹脂5～97部とを合計量が100部になるように配合してなる耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物（請求項5）、熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリル－N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエスチルおよびポリフェニレンエーテルよりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂

である請求項5記載の耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物（請求項6）、に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、（A）シリコーンゴムと共役ジエン系ゴムからなる、平均粒子径200～800nmの複合ゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体（以下、グラフト共重合体（A）ともいう）5～95%と（B）平均粒子径10～200nmのアクリル系ゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体および（または）平均粒子径10～200nmのシリコーンゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体（以下、グラフト共重合体（B）ともいう）5～95%（但し、グラフト共重合体（A）とグラフト共重合体（B）との合計量は100%である）とからなることを特徴とする耐衝撃性樹脂組成物（以下、耐衝撃性樹脂組成物（C）ともいう）である。

【0011】また、本発明は、前記耐衝撃性樹脂組成物（C）を各種熱可塑性樹脂に配合してなることを特徴とする耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物（以下、耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物（D）ともいう）である。

【0012】なお、本発明におけるシリコーンゴムとは、ゴム弾性を有するポリオルガノシロキサンゴム、すなわち通常のシリコーンゴム、該シリコーンゴム中の1～20%、好ましくは1～10%をシリコーンセグメントを含有しない有機重合体（たとえば、アクリルゴム、ブタジエンゴム、スチレン重合体など）で置換した変性シリコーンゴムなどを示す。さらに言うと変性シリコーンゴムは、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有しない有機重合体を化学結合させた変性シリコーンゴム、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有しない有機重合体とを物理的に共存させた変性シリコーンゴムなどを示す。また、本発明における、アクリル系ゴムにおけるアクリル系というは、ゴムを構成する単位中における（メタ）アクリル系単量体単位の割合が50%以上、さらには60%以上であることを示す。共役ジエン系ゴムにおける共役ジエン系というのも同様である。

【0013】また、本発明のゴム粒子の平均粒子径は、光散乱法または電子顕微鏡観察から求められる値をいう。

【0014】前記グラフト共重合体（A）は、シリコーンゴムと共役ジエン系ゴムからなる複合ゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体である。

【0015】前記シリコーンゴムの具体例としては、ジメチルシロキサンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に化学結合を有する変性シリコーンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとが物理的に共存している変性シリコーンゴム、ブ

タジエンゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に化学結合を有する変性シリコーンゴム、ブタジエンゴムとジメチルシロキサンゴムとが物理的に共存している変性シリコーンゴム、ステレンーアクリル酸ブチル共重合体とジメチルシロキサンゴムとの間に化学結合を有する変性シリコーンゴム、ステレンーアクリル酸ブチル共重合体とジメチルシロキサンゴムとが物理的に共存している変性シリコーンゴム、ステレンーエタクリル酸メチル共重合体とジメチルシロキサンゴムとの間に化学結合を有する変性シリコーンゴム、ステレンーエタクリル酸メチル共重合体とジメチルシロキサンゴムとが物理的に共存している変性シリコーンゴムなどがあげられる。

【0016】前記共役ジエン系ゴムの具体例としては、ブタジエン重合体ゴム、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体ゴム、ブタジエンースチレン共重合体ゴム、ブタジエンーアクリル酸ブチル共重合体ゴムなどがあげられる。

【0017】前記シリコーンゴムと共役ジエン系ゴムからなる複合ゴムは、前記シリコーンゴムと前記共役ジエン系ゴムとの間に化学結合を有する複合ゴム、前記シリコーンゴムと前記共役ジエン系ゴムとが物理的に共存している複合ゴムなどをいう。

【0018】前記シリコーンゴムと共役ジエン系ゴムからなる複合ゴム粒子の平均粒子径は200～800nmであり、好ましくは300～600nmである。

【0019】平均粒子径があまりにも小さいばあい、またあまりにも大きいばあい、いずれのばあいも耐衝撃性がわるくなる傾向にある。

【0020】また、複合ゴム粒子の粒子径分布の変動係数(100×標準偏差/平均粒子径(%))は、耐衝撃性が良好という点から、好ましくは60%以下、さらに好ましくは50%以下である。

【0021】複合ゴム粒子中のシリコーン(ポリオルガノシロキサン)成分含有量は、1～90%であることが好ましく、さらに5～50%であることがより好ましい。シリコーン含有量が少なすぎるばあい、または多すぎるばあいには、いずれも複合化による効果が充分えられず、熱可塑性樹脂の耐衝撃性の向上が充分でなくなる傾向にある。

【0022】前記複合ゴム粒子に含まれる溶剤不溶分量(ゲル含有量:サンプルを室温でトルエンに24時間浸漬し、12000rpmで1時間遠心分離したときのトルエン不溶分の重量分率、以下同様)は、70%以上、さらには80%以上であるのが、耐衝撃性が良好という点から好ましい。上限は100%である。

【0023】前記グラフト共重合体(A)は、シリコーンゴムと共役ジエン系ゴムからなる複合ゴム粒子にビニル系单量体がグラフトした構造のものであり、そのグラフト率(グラフトしたビニル系单量体量のゴム成分量に対する割合であり、グラフト共重合体を室温でアセトン

に48時間浸漬し、12000rpmで1時間遠心分離したときのアセトン不溶分の重量からゴム成分重量を差し引いた量のゴム成分重量に対する割合(%))は、5～500%、さらには10～300%が耐衝撃性が良好という点から好ましい。

【0024】前記シリコーンゴムと共役ジエン系ゴムからなる複合ゴム粒子は、たとえば、(1)乳化重合により製造したシリコーンゴムラテックス存在下に共役ジエンを乳化重合する方法、(2)乳化重合により製造した共役ジエン系ゴムラテックス存在下にシリコーンゴム形成成分を乳化重合する方法、(3)乳化重合により製造したシリコーンゴムラテックスと乳化重合により製造した共役ジエン系ゴムラテックスとを混合してえられた混合ラテックスを凝集共肥大化させる方法等を用いて製造することができるが、凝集共肥大化させる方法が耐衝撃性および生産性が良好という点から好ましい。

【0025】次に凝集共肥大化による前記複合ゴム粒子の製造方法について説明する。

【0026】前記凝集共肥大化によって複合ゴム粒子を得るばあい、シリコーンゴムラテックスに含まれるシリコーンゴム粒子の大きさとしては、平均粒子径10～200nm、さらには20～150nmであるのが後述する共肥大化操作によって複合化させやすい点から好ましい。また、該シリコーンゴム粒子に含まれるゲル含有量は、耐衝撃性が良好な点から、好ましくは0～100%であるが、より好ましくは0～40%もしくは60～100%である。

【0027】前記シリコーンゴムラテックスとしては、通常、固形分濃度(120℃、1時間の乾燥後測定、以下同様)10～50%、さらには20～40%のものが後述する共肥大化操作で粒子径制御がし易い点から好ましい。また、pH5～11、さらには6～10のものがラテックスの安定性が良好という点で好ましい。

【0028】前記シリコーンゴムラテックスは、たとえばオルガノシロキサン、必要に応じて使用される架橋剤、グラフト交叉剤、さらにはこれら以外のオルガノシランなどからなるシリコーンゴム形成成分を主成分として用いて乳化重合することによりえられる。

【0029】前記オルガノシロキサンは、シリコーンゴム鎖の主骨格を構成する成分であり、直鎖状または環状のものが使用可能である。これらのなかでも乳化重合系への適用可能性および経済的な点から環状オルガノシロキサンが好ましい。その具体例としては、たとえば6～12員環のヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、オクタメチルシクロヘキサシロキサン(D4)、デカメチルシクロヘキサシロキサン(D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)、テトラデカメチルシクロヘキサシロキサン(D7)、ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン(D8)などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよ

い。特に、D 3～D 7 の混合物もしくはD 3～D 8 の混合物は1種のものに比べて経済的な面で有利であり好ましく用いられる。

【0030】前記架橋剤は、前記オルガノシロキサンと共に重合してシリコーンゴム中に架橋構造を導入してゴム弾性を発現するための成分であり、その具体例としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、ブチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシランなど4官能あるいは3官能のアルコキシラン化合物があげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかで炭素数2～8の1価の炭化水素基を有するものは、共役ジエン系ゴム成分との親和性を付与して耐衝撃性の発現を調整するのに好ましく用いられる。

【0031】前記グラフト交差剤は、分子内に重合性不飽和結合またはメルカブト基を有する反応性シラン化合物などであり、前記オルガノシロキサンや前記架橋剤などと共に重合することにより、共重合体の側鎖または末端に重合性不飽和結合またはメルカブト基を導入するための成分である。前記重合性不飽和結合またはメルカブト基は後述するビニル系単量体のグラフト活性点になる。また、前記重合性不飽和結合またはメルカブト基はラジカル重合開始剤を用いてラジカル反応させたばあい架橋点にもなる。なお、ラジカル反応によって架橋させたばあいでも、一部はグラフト活性点として残るのでグラフトは可能である。

【0032】前記分子内に重合性不飽和結合を有する反応性シラン化合物の具体例としては、たとえば一般式

(1) :

【0033】

【化1】



(式中、R¹は水素原子またはメチル基、R²は炭素数1～6の1価の炭化水素基、Xは炭素数1～6のアルコキシ基、aは0、1または2、pは1～6の整数を示す)で表わされる反応性シラン化合物、一般式(2) :

【0034】

【化2】



(式中、R²、X、a、pは一般式(1)と同様)で表わされる反応性シラン化合物、一般式(3) :

【0035】

【化3】



(式中、R²、X、aは一般式(1)と同様)で表わされる反応性シラン化合物、一般式(4) :

【0036】

【化4】



(式中、R²、X、aは一般式(1)と同様、R³は炭素数1～6の2価の炭化水素基を示す)で表わされる反応性シラン化合物などがあげられる。

【0037】一般式(1)～(4)のR²の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などがあげられ、Xの具体例としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基などがあげられる。また、一般式(4)のR³の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などがあげられる。

【0038】一般式(1)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばβ-メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジプロポキシメチルシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルジメチルシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどがあげられる。一般式(2)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばp-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、p-ビニルフェニルトリエトキシシラン、p-ビニルフェニルジエトキシメチルシランなどがあげられる。一般式(3)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどがあげられる。一般式(4)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばアリルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランなどがあげられる。これらのなかでは一般式(1)、一般式(2)で表される単量体が経済性および反応性の点から好ましく用いられる。

【0039】一方、分子内にメルカブト基を有する反応

性シラン化合物の具体例としては、一般式(5)：

【0040】

【化5】



(式中、 R^2 、 a 、 X は前記と同様、 R^4 は炭素数1～18のアルキレン基などの2価の有機基を示す)で示すで表される反応性シラン化合物などがあげられる。前記アルキレン基の具体例としては、たとえばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などがあげられる。

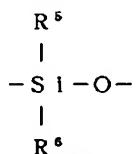
【0041】一般式(5)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばメルカブトプロピルトリメトキシシラン、メルカブトプロピルジメトキシメチルシランなどがあげられる。

【0042】なお、反応性シラン化合物がトリアルコキシシラン型であるものは、グラフト交叉剤兼架橋剤として使用しうる。

【0043】前記架橋剤、前記グラフト交叉剤以外のオルガノシランは、共役ジエン系ゴム成分との親和性を付与するためのものであり、一般式(6)：

【0044】

【化6】



(式中、 R^5 、 R^6 はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基などの炭素数1～10の1価の炭化水素基であり、 R^5 、 R^6 は同時にメチル基にならなければ、同じでもよく異なってもよい)で表される構造単位を有するものがあげられる。一般式(6)の構造単位を有するオルガノシランの具体例としては、たとえばメチルブチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、メチルオクチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。なお、オルガノシロキサン、前記架橋剤、前記グラフト交叉剤として、一般式(6)の構造単位を有するものを使用したばあいには、該オルガノシランは用いなくてよい。

【0045】これらのオルガノシロキサン、架橋剤、グラフト交叉剤および他のオルガノシランの使用割合は、通常シリコーンゴムラテックスのシリコーン(ポリオルガノシロキサン)成分中オルガノシロキサン70～99.9%、さらには85～99.5%、架橋剤0～10%、さらには0～5%、グラフト交叉剤0～10%、さらには0.3～5%、その他のオルガノシラン0～1

0%、さらには0～5%であり、これらの合計が100%になるように使用されることが好ましい。なお、架橋剤とグラフト交叉剤は同時に0%になることはなく、いずれかは0.1%以上使用するのが好ましい。前記オルガノシロキサン単位の割合があまりにも少ないばあいは、ゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多いばあいは、架橋剤、グラフト交叉剤およびその他のオルガノシランの量が少なくなりすぎて、これらを使用する効果が発現されにくくなる傾向にある。また、前記架橋剤あるいは前記グラフト交叉剤の割合があまりにも少ないばあいには、耐衝撃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多いばあいにもゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなる傾向にある。なお、他のオルガノシランは、任意成分であり、共役ジエン系ゴム成分との親和性を付与して耐衝撃性の発現効果を調整することができるが、コストアップにつながるので、コスト、物性バランスを考えて使用するのが好ましい。

【0046】前記シリコーンゴムラテックスは、たとえばオルガノシロキサン、必要に応じて用いられる架橋剤およびグラフト交叉剤、さらにはこれら以外のオルガノシランからなるシリコーンゴム形成成分を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態で重合する方法により製造されうる。このばあい、機械的剪断により数 μ m以上の乳化液滴を調製したばあい、重合後にえられるシリコーンゴム粒子の平均粒子径は使用する乳化剤の量により20～400nmの範囲で制御することができる。また、えられる粒子径分布の変動係数は70%以下をうることができると、100nm以下で粒子径分布の狭いシリコーンゴムを製造するばあい、多段階で重合することが好ましい。たとえば前記シリコーンゴム形成成分、水および乳化剤を機械的剪断により乳化してえられた、数 μ m以上の乳化液滴からなるエマルジョンの1～20%を先に酸性状態で乳化重合し、えられたシリコーンゴムをシードとしてその存在下で残りのエマルジョンを追加して重合する。このようにしてえられたシリコーンゴムは、乳化剤の量により平均粒子径が20～100nmで、かつ粒子径分布の変動係数が60%以下に制御可能である。さらに好ましい方法は、該多段重合において、シリコーンゴムのシードの代わりに、後述するグラフト重合時に用いるビニル系単量体(例えはスチレン、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなど)を通常の乳化重合法により(共)重合してなるビニル系(共)重合体を用いて同様の多段重合を行なうと、えられるビニル系(共)重合体含有シリコーンゴム(変性シリコーンゴム)の平均粒子径は乳化剤量により10～100nmでかつ粒子径分布の変動係数が50%以下に制御可能である。

【0047】前記数 μ m以上の乳化液滴は、ホモミキサーなど高速攪拌機を使用することにより調製することが

できる。

【0048】また、これらの方で使用される乳化剤は、酸性領域でも乳化剤として活性を失わないものであり、かかる乳化剤の例としては、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ボリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0049】酸性状態は、系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加してpHを1~3にするのが重合速度が適度である点から好ましい。

【0050】シリコーンゴムラテックスを製造する際の重合温度は60~120°C、さらには70~100°Cであるのが、重合速度が適度である点から好ましい。

【0051】かくしてシリコーンゴムラテックスがえられるが、酸性状態下では、シリコーンゴムの骨格を形成しているSi-O-Si結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化するので、シリコーンゴム鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。さらには、該平衡は、低温になるほど生成側に寄り、高分子量または高架橋度のものが生成しやすくなるので、高分子量または高架橋度のものをうるためにには、シリコーンゴムラテックスを製造する際の重合を60°C以上で行ったあと室温程度に冷却して5~100時間程度保持してから中和することが好ましい。

【0052】一方、凝集共肥大化用に用いる共役ジエン系ゴムラテックスとは、前述のごとく、共役ジエン系単量体単位を50%以上含有するゴムラテックスのことであり、ゴムとしての性質を有するものであればとくに限定なく使用しうる。

【0053】共役ジエン系ゴムラテックスに含まれるゴム粒子の大きさとしては、平均粒子径10~200nm、さらには20~150nmであるのが、後述する共肥大化操作によって複合化させやすい点から好ましい。

【0054】また、共役ジエン系ゴムラテックス中のゴム粒子に含まれるゲル含有量は、70%以上、さらには80%以上であるのが、耐衝撃性が良好な点から好ましい。上限は100%である。

【0055】共役ジエン系ゴムラテックスとしては、通常、固形分濃度は10~50%、さらには20~40%のものが後述する共肥大化操作で粒子径が制御し易い点からより好ましい。また、pH5~11、さらには6~10のものがラテックスの安定性が良好という点から好ましい。

【0056】前記共役ジエン系ゴムラテックスは、共役

ジエンとその他の共重合可能な単量体とをラジカル重合開始剤および要すれば連鎖移動剤も用いて通常の乳化重合法によってうことができる。

【0057】前記共役ジエンは、共役ジエン系ゴムの主骨格を形成する成分である。その具体例としては、1,3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、1,3-ブタジエンが重合してゴムとなつたばあいTgが低いという点で好ましい。

【0058】また、前記その他の共重合可能な単量体は屈折率や他のゴム成分との親和性の調整のために使用される成分である。その具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体、スチレン、α-メチルスチレン、パラメチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル単量体などがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0059】前記共役ジエン系ゴムラテックスを製造するばあいの好ましい単量体の使用割合は、共役ジエン50%以上、さらには60%以上で100%以下、その他の共重合可能な単量体50%以下、さらには40%以下で0%以上である。前記共役ジエンの使用割合が少なすぎるばあいにはゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなる。なお、前記その他の共重合可能な単量体は任意成分であるため使用しなくてもよいが、これらによって屈折率の調整や熱可塑性樹脂との親和性の調整が可能で、この目的のために使用するばあいは0.1%以上使用するのが好ましい。

【0060】また前記乳化重合を行う際に用いられる乳化剤は、前記シリコーンゴムラテックスの製造の際に使用されうる乳化剤のほか、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ロジン酸カリウム、ロジン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムなどの脂肪酸金属塩を使用できる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0061】シリコーンゴムラテックスと共役ジエン系ゴムラテックスとを混合させて混合ラテックスにする際の割合は、本発明の熱可塑性樹脂に高い耐衝撃性を与える点から、シリコーン(ボリオルガノシロキサン)成分含有量が全ゴム成分(シリコーンゴムと共役ジエン系ゴムの合計量100%)中の1~90%、さらには5~50%であるのが好ましい。全ゴム成分中のシリコーン含有量が少なすぎるばあい、または多すぎるばあいには、いずれも複合化による効果が充分えられず、熱可塑性樹脂の耐衝撃性の向上が充分でなくなる傾向にある。

【0062】前記混合ラテックスの固形分濃度としては10~50%、さらには20~40%であるのが凝集共

肥大化の容易さの点から好ましい。

【0063】前記混合ラテックスを凝集共肥大化させることによりえられる複合ゴムは、シリコーンゴムラテックス中のシリコーンゴム粒子ならびに共役ジエン系ゴムラテックス中の共役ジエン系ゴム粒子のそれぞれの粒子が多数集まってくつきあった状態で含まれている。

【0064】前記混合ラテックスの凝集共肥大化は、たとえば混合ラテックスに硫酸ナトリウムなどの無機塩、塩酸などの無機酸、不飽和酸単量体と（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体などとの共重合によってえられる酸基含有共重合体ラテックスなどを添加するなどの一般的な方法により行なえばよい。酸基含有共重合体ラテックスを混合ラテックス100部（固形分）に対して0.1～1.5部（固形分）、さらには0.2～1.0部添加して凝集共肥大させることが、凝集共肥大後の凝塊物が少なくなる点から好ましい。

【0065】前記酸基含有共重合体ラテックスの添加量が少なすぎるばあいには、実質的に凝集肥大が起りにくくなる傾向が生じる。酸基含有共重合体ラテックスの添加量を多くするにしたがい複合ゴムの平均粒子径は次第に小さくなるが、添加量が1.5部を越えると、耐衝撃性の低下など好ましくない現象が生じやすくなる。

【0066】前記酸基含有共重合体ラテックスは、不飽和酸単量体1～30%、さらには1～25%、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体35～99%、さらには50～99%、およびこれらと共に重合可能な他の単量体0～35%、さらには0～25%と、ラジカル重合開始剤および要すれば連鎖移動剤をも用いて、通常の乳化重合法（たとえば特開昭50-25655公報、特開平8-12703号公報、特開平8-12704号公報に記載された方法など）により製造することが好ましい。

【0067】前記不飽和酸単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、クロトン酸、フマル酸、ケイヒ酸、ソルビン酸などがあげられる。これらは、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0068】また、前記（メタ）アクリル酸エステル単量体の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチルなどの炭素数1～12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体があげられ、さらに、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどの炭素数1～12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル単量体があげられる。これらの単量体は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。とくに、アクリル酸アルキルエ

ステルとメタクリル酸アルキルエステルの併用は、肥大速度を適度にすることから好ましい。両者の望ましい重量比（アクリル酸アルキルエステル/メタクリル酸アルキルエステル）は、5/95以上、さらには10/90以上、また50/50以下、さらには45/55以下であることが好ましい。

【0069】さらに、前記共重合可能な他の単量体の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどの分子内に2つ以上の重合性不飽和結合を有する単量体などがあげられる。これらの単量体は単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0070】前記酸基含有共重合体ラテックスに含まれる酸基含有共重合体中の不飽和酸単量体単位の割合が少なすぎるばあいには、混合ラテックスを凝集共肥大化させる能力が実質的になくなる傾向にあり、多すぎるばあいには酸基含有共重合体ラテックスの重合は不可能ではないが、凝塊物の生成や重合中にラテックスの増粘が起こるなどするため、工業的な生産に適さなくなる傾向にある。また、前記（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の割合が少なすぎるばあいもまた、多すぎるばあいもいずれも凝集共肥大能が低下し未凝集粒子が増加する。さらに、前記共重合可能な他の単量体単位の割合が多すぎるばあいには、凝集共肥大能が低下して、未凝集粒子が増加する傾向が生じる。

【0071】前記酸基含有共重合体ラテックスは、平均粒子径30～800nm、固形分濃度10～40%、またpH1.2～6のものが肥大化能に優れる点から好ましい。

【0072】前記凝集共肥大化に使用される酸基含有共重合体ラテックスは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。共肥大化の処理温度は、20～90℃、さらには40～70℃が共肥大化速度が適度である点から好ましい。

【0073】前記酸基含有共重合体ラテックスはゴムラテックスの温度が共肥大処理温度に到達したのちに、添加することもできるし、40℃以下の温度でゴムラテックスに添加し、攪拌しながら40～90℃まで昇温して共肥大化処理することもできる。また、逆に、酸基含有共重合体ラテックスをあらかじめ仕込んだ容器に共肥大化させるゴムラテックスをあとから供給してもよい。

【0074】前記共肥大化処理に際して、酸基含有共重合体ラテックスのほかに無機塩を混合ラテックス100部（固形分）に対して0.01～5部併用してもよい。無機塩を添加することにより肥大効果を向上させることができる。

【0075】前記無機塩としては、塩化ナトリウムや硫酸ナトリウムのようなアルカリ金属塩、カリウムみょうばんのような酸素酸塩が用いられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上組み合わせて使用してもよい。共肥大化処理時のpHは7以上にするのが好ましく、7未満では共肥大化が起こりにくい。共肥大化速度をあげるために、pHは9以上に調整するのが好ましい。pH調整には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどの化合物の1種または2種以上を適量加えてやればよい。

【0076】凝集共肥大化処理に供せられるラテックスの濃度も重要な因子である。ゴム濃度を調整することで複合ゴムの粒子径を制御することが可能である。共肥大化するのに使用する酸基含有共重合体ラテックスの組成により、えられる複合ゴムラテックスの粒子径分布は異なるが、ゴム濃度を低くすることで複合ゴムの粒子径は小さくなる傾向にある。

【0077】また、凝集共肥大化処理時に乳化剤を添加し、ゴムラテックス粒子の表面被覆率を変化させ、えられる複合ゴムラテックスの粒子径を変化させることも可能である。すなわち、乳化剤を添加して表面の乳化剤被覆率を高くすることで複合ゴムの粒子径を乳化剤無添加のばあいに比べて小さくすることができる。

【0078】本発明のグラフト共重合体(A)は、たとえば前記のプロセスでえられた複合ゴムラテックスにビニル系単量体をグラフト重合させることにより製造される。

【0079】前記ビニル系単量体は、えられるグラフト共重合体(A)とブレンドする後述のグラフト共重合体(B)や熱可塑性樹脂などの樹脂との相溶性を高め、樹脂中にグラフト共重合体(A)を均一分散させるために使用されるものである。

【0080】前記ビニル系単量体の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレンのような芳香族ビニル単量体、アクリロニトリルやメタクリロニトリルのようなシアン化ビニル単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンのようなハロゲン化ビニル系単量体、メタクリル酸単量体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸エステル単量体、アクリル酸単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチルなどのアクリル酸エステル単量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0081】本発明のグラフト共重合体(A)をうるには、複合ゴム粒子5~95部、さらには10~90部に対して、前記ビニル系単量体を95~5部、さらには90~10部を合計量が100部になるようにグラフト重合することが好ましい。前記ビニル系単量体の使用量が

多すぎるばあいにはゴム成分の含有量が少なくなりすぎて充分な耐衝撃性が発現されなくなる傾向が生じ、少なくすぎるばあいにはグラフトする単量体の量が少なく、熱可塑性樹脂と配合したときにマトリックス樹脂である該熱可塑性樹脂との相溶性がわるくなり、やはり耐衝撃性が低下する傾向が生じる。

【0082】グラフト共重合体(B)は、アクリル系ゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合してえられたアクリル系ゴムグラフト共重合体、およびシリコーンゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合してえられたシリコーンゴムグラフト共重合体の少なくとも1種である。

【0083】前記アクリル系ゴム粒子およびシリコーンゴム粒子の平均粒子径は、いずれも10~200nmであり、好ましくは20~150nmである。

【0084】平均粒子径があまりにも小さいばあいはうること自体困難な傾向にあり、またあまりにも大きいばあいは耐衝撃性がわるくなる傾向にある。

【0085】前記アクリル系ゴム粒子およびシリコーンゴム粒子の粒子径分布の変動係数は、60%以下、さらには50%以下のものが耐衝撃性の点から好ましい。

【0086】前記アクリル系ゴムグラフト共重合体はアクリル系ゴム粒子にビニル系単量体がグラフトした構造のものであり、またシリコーンゴムグラフト共重合体はシリコーンゴム粒子にビニル系単量体がグラフトした構造のものである。該グラフト共重合体のグラフト率(グラフトしたビニル系単量体量のゴム成分量に対する割合であり、グラフト共重合体を室温でアセトンに48時間浸漬し、12000rpmで1時間遠心分離したときのアセトン不溶分の重量からゴム成分重量を差し引いた量のゴム成分重量に対する割合(%))は、いずれも5~50%、さらには10~30%が、耐衝撃性が良好という点から好ましい。

【0087】前記アクリル系ゴムグラフト共重合体に用いられる、アクリル系ゴムの具体例としては、アクリル酸ブチル重合体ゴム、アクリル酸ブチル(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体ゴム、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体ゴム、アクリル酸ブチル-ステレン共重合体ゴムなどがあげられる。

【0088】アクリル系ゴム粒子は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体およびその他の共重合可能な単量体などの単量体混合物をラジカル重合開始剤および要すれば連鎖移動剤をも用いて通常の乳化重合法

(たとえば特開昭50-88169号公報や特開昭61-141746号公報に記載された方法など)により重合させることによりアクリル系ゴムラテックスとしてうることができる。

【0089】前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とはアクリル系ゴムの主骨格を形成する成分である。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル

酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどの炭素数1～12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどの炭素数4～12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルがあげられる。これらの単量体は単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、えられる重合体のガラス転移温度の低さおよび経済性の点から、アクリル酸ブチルを40～100%、さらには60～100%含むものが好ましく、また、のこりの共重合成分としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどがあげられる。

【0090】前記分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体は、アクリル系ゴム粒子に架橋構造を導入し、ネットワーク構造を形成してゴム弾性を発現させるとともに、えられるアクリル系ゴムにグラフト重合するビニル系単量体とのグラフト活性点を提供するために使用される成分である。その具体例としては、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは架橋効率およびグラフト効率がよいという点からメタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、フタル酸ジアリルが好ましい。

【0091】前記その他の共重合可能な単量体は、えられるアクリル系ゴムの屈折率などを調整するための単量体である。その具体例としては、たとえばメタクリ酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシルエチル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステル単量体、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0092】前記アクリル系ゴムラテックスを製造するばあいの好ましい単量体の使用割合は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体が66.5～99.9%、さらには85～99.9%、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体が0.1～10%、さらには0.1～5%およびその他の共重合可能な単量体が0～20%、さらには0～10%であり、これらの合計が100%となるように使用されることが好ましい。前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の使用割合が少なすぎるばあいには、ゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低下することとなり、多すぎるばあいには、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体の割合が少なくなりすぎ、用いた効果が充

分えられなくなる傾向が生じる。また、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体の使用割合が少なすぎるばあいには、架橋密度が低すぎて耐衝撃性の発現効果が低下し、多すぎるばあいには逆に架橋密度が高くなりすぎてやはり耐衝撃性が低下する傾向が生じる。なお、その他の共重合可能な単量体は、屈折率や耐衝撃性の調整などのために使用される成分であるが、使用することによる効果をうるためにには0.1%以上使用するのが好ましい。

【0093】アクリル系ゴムラテックスとしては、通常、固形分濃度10～50%、さらには20～40%のものが後述するビニル系単量体の重合が安定に行なえる点から好ましい。また、pH 5～11、さらには6～10のものがラテックスの安定性の点から好ましい。

【0094】前記アクリル系ゴムラテックス中でビニル系単量体をグラフト重合することによりグラフト共重合体(B)の一つであるアクリル系ゴムグラフト共重合体をうることができる。

【0095】一方、前記シリコーンゴムグラフト共重合体で用いられるシリコーンゴムは、グラフト共重合体(A)で用いられるものと同様のものでよい。シリコーンゴム粒子も、グラフト共重合体(A)で使用される方法でえられるシリコーンゴムラテックスと同様ものが使用できる。

【0096】前記シリコーンゴムラテックス中でビニル系単量体をグラフト重合することによりグラフト共重合体(B)の一つのシリコーンゴムグラフト共重合体をうることができる。

【0097】グラフト共重合体(B)を製造するために用いるビニル系単量体の具体例としては、グラフト共重合体(A)に適用できるものと同様のものを使用しろ。該ビニル系単量体の使用量もグラフト共重合体(A)の製造における使用量を適用できる。

【0098】前記グラフト共重合体(A)および(B)に用いられるグラフト重合は、通常の乳化重合法を用いることにより行なうことができる。

【0099】また、グラフト共重合体(A)および(B)における、ゴムの製造およびグラフト共重合体の製造時に使用されうるラジカル重合開始剤や要すれば使用される連鎖移動剤は通常ラジカル重合で用いられるものであれば特に限定されない。

【0100】ラジカル重合開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシラウレート、ラウロイルパーオキサイドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などがあげ

られる。このうち、反応性の高さから有機過酸化物または無機過酸化物が特に好ましい。とくに、シリコーンゴム製造時にグラフト交叉剤を使用せずに製造したシリコーンゴムにグラフトさせるばあい、*t*-ブチルパーオキシ基を持った*t*-ブチルパーオキシラジカルを開始点としてビニル系単量体が重合しグラフトが生成する。

【0101】前記有機過酸化物または無機過酸化物を用いる場合、硫酸第一鉄／グルコース／ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄／デキストロース／ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄／ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート／エチレンジエアミン酢酸塩など混合物を還元剤として併用することができる。還元剤の併用は、重合温度を低くできることから特に好ましい。

【0102】これらのラジカル重合開始剤の使用量は、用いられる単量体混合物100部に対して、通常、0.005～10部、さらには0.01～5部であり、とくに0.02～2部であることが好ましい。

【0103】ラジカル重合開始剤の量があまりにも少ないばあい、重合速度が低くなり、生産効率が悪くなる傾向にあり、また、あまりにも多いばあいには、えられるアクリル系ゴムあるいは共役ジエン系ゴムの分子量が低下し、耐衝撃性が低くなる傾向にある。

【0104】連鎖移動剤の具体例としては、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*n*-ヘキシルメルカプタンなどがあげられる。

【0105】連鎖移動剤は任意成分であるが、使用するばあいの使用量は、耐衝撃性の発現の点から単量体混合物100部に対して0.001～5部であることが好ましいグラフト共重合体(A)とグラフト共重合体(B)とからなる混合物からなる粉体は、それぞれのグラフト重合を終了後えられるグラフト共重合体(A)ラテックスとグラフト共重合体(B)のラテックスとを混合し、この混合ラテックスを通常の方法、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸などの無機酸および有機酸を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水、乾燥する方法またはスプレー乾燥法を用いることにより得ることができる。また、それぞれを別々に上記のようにして粉体化したのちに、粉体同士をブレンドすることも可能である。

【0106】グラフト共重合体(A)とグラフト共重合体(B)の配合比率は、耐衝撃性の点からグラフト共重合体(A)5～95%、好ましくは10～90%とグラフト共重合体(B)5～95%、好ましくは10～90%とを合計量が100%になるように配合する。

【0107】また、グラフト共重合体(A)とグラフト

共重合体(B)の配合においては、グラフト共重合体(A)の複合ゴム粒子の平均粒子径がグラフト共重合体(B)のゴム(アクリル系ゴムおよび(または)シリコーンゴム)粒子の平均粒子径より、50nm以上、さらには70nm以上大きくなるようにすることが耐衝撃性の点から好ましい。

【0108】かくしてグラフト共重合体(A)とグラフト共重合体(B)からなる耐衝撃性樹脂組成物(C)がえられる。

【0109】さらに、前記耐衝撃性樹脂組成物(C)を各種熱可塑性樹脂に配合することで耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物(D)をううことができる。

【0110】前記熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタートなどのポリエスチル、ポリフェニレンエーテルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0111】熱可塑性樹脂と耐衝撃性樹脂組成物(C)との配合比は、耐衝撃性樹脂組成物(C)3～95部、さらには5～90部と熱可塑性樹脂5～97部、さらには10～95部とを合計量100部になるように配合することが耐衝撃性や表面剛性が良好という点から好ましい。

【0112】前記耐衝撃性樹脂組成物(C)の粉体と前記熱可塑性樹脂の粉体との配合は、ヘンシェルミキサー、リボンプレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行うことができる。

【0113】このとき、通常使用される配合剤、すなわち可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子加工助剤、高分子滑剤などを配合することができる。

【0114】前記熱可塑性樹脂が乳化重合法で製造されるばあいには、該熱可塑性樹脂のラテックスとグラフト共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)のそれぞれのラテックスとをいずれもラテックスの状態でブレンドしたのち、共凝固させることにより耐衝撃性樹脂組成物(D)をうることも可能である。

【0115】えられた耐衝撃性樹脂組成物(C)および(D)の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、たとえば、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

【0116】えられた成形品は従来の耐衝撃性が改質されてものに比べて、耐衝撃性にすぐれたものになる。

【0117】

【実施例】つぎに本発明を実施例にもとづき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0118】なお、以下の実施例および比較例における評価は、つぎの方法にしたがって行った。

【ラテックスの固形分濃度（加熱乾燥残分）および重合転化率】反応後のラテックスのサンプルを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形分濃度（加熱乾燥残分）を求めて、（固形量／仕込み単量体量）×100（%）で算出した。

【平均粒子径】測定装置として、リード&ノースラップインスツルメント（LEED&NORTHRUP INSTRUMENTS）社製のMICROTRAC UP Aを用いて、光散乱法により数平均粒子径（nm）および粒子径分布の変動係数（標準偏差／数平均粒子径（%））を測定した。

【溶剤不溶分量（ゲル含有量）】ラテックスを50℃で75時間乾燥させ、その後、室温で減圧乾燥を8時間して測定用試料をえた。試料を室温でトルエンに24時間浸漬し、12000 rpmで60分間遠心分離し、試料中のトルエン不溶分の重量分率を算定した。

【グラフト率】グラフト共重合体1gを室温にてアセトン80mlに48時間浸漬し、12000 rpmにて60分間遠心分離して求めたグラフト共重合体の不溶分量（w）を求め、次式によりグラフト率を算出した。

【0119】グラフト率（%） = { (w - 1 × グラフト共重合体中のゴム成分分率) / (1 × グラフト共重合体中のゴム成分分率) } × 100

製造例1

【シリコーンゴムとブタジエンゴムからなる複合ゴムグラフト共重合体（A-1）の製造】

（1）シリコーンゴムラテックス（S-1）の製造

成分	量（部）
純水	200
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（SDBS）	1.5
からなる水溶液に、	
環状ジメチルシロキサン混合物（D-MIX）	20
γ-メタクリロイルオキシプロピル	
ジメトキシメチルシラン（DSMA）	0.4

からなる混合液を加えて、ホモミキサーにより10000 rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製した。このエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、チッソ吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに一括して仕込んだ。系を攪拌しながら、チッソ気流下で90℃に約40分かけて昇温後、ドデシルベンゼンスルホン酸（DBSA）を2.0部添加し、90℃で3時間反応させ、シードとなるシリコーンゴムラテックスを製造し

成分	量（部）
純水	70

【アイソット衝撃強度】ASTM D-256に準じて、-30℃、0℃および23℃でノッチつき1/4インチバーを用いて測定した。

【落錘衝撃強度】射出成形によって作製した150mm×100mm×2mmの板状成形体について、-30℃での半数破壊エネルギー（落錘重量×高さ）で評価した（kg·m）。

【射出成形加工性】（株）ファナック（FANUC）製のFAS100B射出成形機を用い、シリンダー温度250℃、射出圧力1350kgf/cm²にて、厚さ3mmのスパイラル形状金型内における樹脂の流動長を測定した。

【摺動性】落錘衝撃強度の評価に用いた板状成形体を用いて、新東科学工業（株）製のHEIDON-14D表面試験機により動摩擦係数を測定した。相手部材として、ポリメタクリル酸メチル樹脂の40×40×3（mm）板状成形体を用いた。測定は、垂直荷重500g、すべり速度30mm/minの条件により行なった。

【0120】なお、以下の製造例で用いた環状ジメチルシロキサン混合物は、ヘキサメチルシクロトリシロキサン（D3）、オクタメチルシクロテトラシロキサン（D4）、デカメチルシクロペンタシロキサン（D5）、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン（D6）、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン（D7）、ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン（D8）が、D3/D4/D5/D6/D7/D8=4.8/6.8/21.5/5/0.5/0.2（%）の割合でなる混合物である。

【0121】

た。このときの重合転化率は84%であった。また、ラテックス中のシリコーンゴム粒子の体積平均粒子径は40nmであった。ラテックスのpHは1.3であった。

【0122】別途、以下の成分からなる混合物をホモミキサーにより10000 rpmで5分間攪拌してシリコーンゴム形成成分のエマルジョンを調製した。

【0123】

S D B S	0. 5
D-M I X	8 0
D S M A	1. 6

シードのシリコーンゴムラテックスを搅拌しながら、その系に調製したシリコーンゴム形成成分のエマルジョンを一括追加して4時間搅拌を続けた後、25℃に冷却して20時間放置後、水酸化ナトリウムでpHを8.9にして重合を終了させ、シリコーンゴムラテックスをえた。シリコーンゴム形成成分の重合転化率は87%であった。えられたラテックスは、固形分濃度25%、平均粒子径80nm、ゲル含有量0%であった。

【0124】えられたシリコーンゴムラテックス100部（固形分）を搅拌機、還流冷却器、チッソ吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5ロフラスコに一括して仕込んだ。つぎに系を搅拌しながらチッソ気流下で60℃

成分	量 (部)
純水	200
過硫酸カリウム (KPS)	0. 2
t-ドデシルメルカプタン (t-DM)	0. 2
を仕込んだ。オートクレーブ内の空気を真空ポンプで除いたのち、	
成分	量 (部)
オレイン酸ナトリウム	1
ロジン酸ナトリウム	2
ブタジエン	100

を仕込んだ。

【0125】系の温度を60℃まで昇温させ、重合を開始させた。重合は12時間で終了させた。重合転化率は96%であった。えられたゴムラテックスは、pH8.

6、固形分濃度33%、平均粒子径70nm、粒子径分

成分	量 (部)
純水	200
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	0. 6
S F S	0. 4
E D T A	0. 01
硫酸第一鉄	0. 0025

を一括して仕込んだ。

【0126】系を搅拌しながらチッソ気流下に65℃ま

成分	量 (部)
メタクリル酸ブチル (BMA)	5
アクリル酸ブチル (BA)	20
t-DM	0. 1
クメンハイドロパーオキサイド (CHP)	0. 05

からなる1段目単量体混合物を連続的に滴下した。滴下 終了後、

成分	量 (部)
BMA	60
メタクリル酸	15
t-DM	0. 2
CHP	0. 15

からなる2段目単量体混合物を連続的に滴下した。1段目および2段目単量体混合物の滴下速度は、連続的に均

に昇温し、60℃到達後、ラジカル重合開始剤であるt-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート0.2部を仕込み、搅拌を10分続けたのち、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.2部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム(EDTA)0.01部および硫酸第一鉄0.0025部を仕込み、2時間搅拌して架橋反応を終了させ、シリコーンゴムラテックス(S-1)をえた。えられたラテックスは固形分濃度25%、平均粒子径80nm、ゲル含有量90%であった。

(2) ブタジエンゴムラテックスの製造(Bd-1)
オートクレーブに

成分	量 (部)
オレイン酸ナトリウム	1
ロジン酸ナトリウム	2
ブタジエン	100

布の変動係数25%、ゲル含有量85%であった。

(3) 酸基含有共重合体ラテックス(肥大化剤)の製造
搅拌機、還流冷却器、チッソ吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5ロフラスコに

成分	量 (部)
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	0. 6
S F S	0. 4
E D T A	0. 01
硫酸第一鉄	0. 0025

で昇温した。65℃到達後、

成分	量 (部)
メタクリル酸ブチル (BMA)	5
アクリル酸ブチル (BA)	20
t-DM	0. 1
クメンハイドロパーオキサイド (CHP)	0. 05

成分	量 (部)
BMA	60
メタクリル酸	15
t-DM	0. 2
CHP	0. 15

等に5時間かけて滴下した。滴下開始から2時間後にジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.6部を添加し

た。滴下終了後、65℃で1時間攪拌を続けて重合を終了させ、酸基含有共重合体ラテックスをえた。重合転化率は98%であった。えられたラテックスは、固形分濃度33%、ゲル含有量0%、平均粒子径100nm、粒子径分布の変動係数20%であった。

(4) 複合ゴムグラフト共重合体(A-1)の製造
シリコーンゴムラテックス(S-1)30部(固形分)とブタジエンゴムラテックス(Bd-1)70部(固形分)とを混合し、15分攪拌したのち、60℃に昇温した。60℃に到達後、系に水酸化ナトリウムを添加して

成分	量(部)
純水	240
複合ゴム(F-1)(固形分)	20
オレイン酸ナトリウム	0.3
SFS	0.2
EDTA	0.01
硫酸第一鉄	0.0025

を一括して仕込んだ。

【0128】系を攪拌しながらチッ素気流下に65℃ま

成分	量(部)
スチレン(ST)	60
アクリロニトリル(AN)	20
CHP	0.2

からなる混合物を6時間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、65℃で1時間攪拌を続けたのち重合を終了させ、複合ゴムグラフト共重合体(A-1)のラテックスをえた。重合転化率は97%であった。えられたラテックスは、固形分濃度29%、平均粒子径550nm、粒子径分布の変動係数36%であった。グラフト共重合体のグラフト率は70%であった。

【0129】製造例2

[シリコーンゴムとブタジエンゴムからなる複合ゴムグラフト共重合体(A-2)の製造] 製造例1の(4)のグラフト重合処方ににおいて、複合ゴム(F-1)の量を60部、グラフト単量体のST30部、AN10部、ラジカル重合開始剤のCHP0.1部にして、さらにグラ

成分	量(部)
純水	189
SDBS	1.5

を仕込んだ。つぎに、系をチッ素置換しながら70℃に昇温し、純水1部とKPS0.01部を添加してから、

成分	量(部)
ST	3.5
BA	1.5

からなる混合液を一括添加して、1時間攪拌して重合を完結させて、ST-BA共重合体のラテックスをえた。重合転化率は99%であった。えられたラテックスの固形分含有率は3.3%、数平均粒子径0.01μmであった。また、このときの変動係数は38%であった。S

成分	量(部)
----	------

pHを10に調整し、つづいて(3)で製造した酸基含有共重合体ラテックスを3.5部(固形分)添加した。攪拌を45分続けて凝集共肥大化を終了させた。えられた複合ゴム(F-1)ラテックスの平均粒子径は330nm、粒子径分布の変動係数は38%であった。該複合ゴム中のシリコーン含有量は仕込み量より30%である。

【0127】攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込ロ、単量体追加ロ、温度計を備えた5ロフラスコに

成分	量(部)
純水	240
複合ゴム(F-1)(固形分)	20
オレイン酸ナトリウム	0.3
SFS	0.2
EDTA	0.01
硫酸第一鉄	0.0025

で昇温した。65℃到達後、

成分	量(部)
スチレン(ST)	60
アクリロニトリル(AN)	20
CHP	0.2

フト単量体とラジカル重合開始剤からなる混合物を3時間かけて滴下した以外は、製造例1の(4)のグラフト重合処方と同様にして複合ゴムグラフト共重合体(A-2)のラテックスをえた。重合転化率は97%であった。えられたラテックスは、固形分濃度29%、平均粒子径390nm、粒子径分布の変動係数36%であった。グラフト共重合体のグラフト率は53%であった。

【0130】製造例3

[シリコーンゴムとブタジエンゴムからなる複合ゴムグラフト共重合体(A-3)の製造]

(1) シリコーンゴムラテックス(S-2)の製造
攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込ロ、単量体追加ロ、温度計を備えた5ロフラスコに、

成分	量(部)
純水	189
SDBS	1.5

つづいて

成分	量(部)
ST	3.5
BA	1.5

T-BA共重合体のトルエン不溶分量は0%であった。

【0131】別途、つぎの成分からなる混合物をホモミキサーで10000rpmで5分間攪拌してシリコーンゴム形成成分のエマルジョンを調製した。

【0132】

成分	量(部)
----	------

純水	7 0
S D B S	0. 5
D-M I X	9 1
メルカプトプロピルジメトキシシラン	1
テトラエトキシシラン	3

つづいて、S T-B A共重合体を含むラテックスを90℃に保ち、系にドデシルベンゼンスルホン酸 (D B S A) 2部と純水18部を添加して系のpHを1.2にしたのち、上記シリコーンゴム形成成分のエマルジョンを一括で添加した後4時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを8.9にして重合を終了し、シリコーンゴムラテックス (S-1) をえた。シリコーンゴム形成成分の重合転化率は87%であった。えられたラテックス (S-1) の固形分含有率は24%、平均粒子径60nm、粒子径分布の変動係数39%、ゲル含有量85%であった。該シリコーンゴムラテックス中のシリコーンゴムは仕込み量および転化率からシリコーン成分94%および

成分	量 (部)
純水	240
複合ゴム (F-2) (固形分)	80
オレイン酸ナトリウム	0.3
S F S	0.2
E D T A	0.01
硫酸第一鉄	0.0025

を一括して仕込んだ。

【0134】系を攪拌しながらチッ素気流下に45℃ま

成分	量 (部)
メタクリル酸メチル	18
B A	2
t-ブチルハイドロパーオキサイド	0.04

からなる混合物を1時間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、45℃で1時間攪拌を続けたのち重合を終了させ、複合ゴムグラフト共重合体 (A-2) のラテックスをえた。重合転化率は97%であった。えられたラテックスは、固形分濃度29%、平均粒子径330nm、粒子径分布の変動係数33%であった。グラフト共重合体のグラフト率は18%であった。

成分	量 (部)
純水	200
S D B S	1
D B S A	1
オクタメチルシクロテトラシロキサン	100
D S M A	2

からなる混合液をホモミキサーで10000rpmで5分間攪拌したのち、圧力300kgf/cm²に設定した高圧ホモジナイザーに2回通してエマルジョンを調製した。えられたエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、チッ素吹入口、単量体追加口、温度計を備えた5ロフラスコに一括で仕込んだ。系を約50分かけて90℃に昇温

S T-B A共重合体6%からなる。

(2) 複合ゴムグラフト共重合体 (A-2) の製造
製造例1の(4)の複合ゴムの製造において、(1)で製造したシリコーンゴムラテックス (S-2) を10部、製造例1で製造したブタジエンゴムラテックス (B d-1) を90部にした以外は、製造例1と同様にして複合ゴムラテックスを製造した。えられた複合ゴム (F-2) ラテックスの平均粒子径は310nm、粒子径分布の変動係数は35%であった。該複合ゴム中のシリコーン含有量は仕込み量より9.4%である。

【0133】攪拌機、還流冷却器、チッ素吹入口、単量体追加口、温度計を備えた5ロフラスコに

成分	量 (部)
純水	240
複合ゴム (F-2) (固形分)	80
オレイン酸ナトリウム	0.3
S F S	0.2
E D T A	0.01
硫酸第一鉄	0.0025

で昇温した。45℃到達後、

成分	量 (部)
メタクリル酸メチル	18
B A	2
t-ブチルハイドロパーオキサイド	0.04

【0135】製造例4

【シリコーンゴムとアクリルゴムからなる複合ゴムグラフト共重合体 (A-4) の製造】シリコーン・アクリル複合ゴムは、特開平6-49313号公報記載の方法を参考して調製した。

【0136】シリコーンゴム原料として

成分	量 (部)
純水	200
S D B S	1
D B S A	1
オクタメチルシクロテトラシロキサン	100
D S M A	2

したのち、5時間攪拌した。その後、25℃に冷却して20時間保持し、水酸化ナトリウム水溶液でpHを8.3に戻して重合を完結させ、シリコーンゴムラテックスをえた。重合転化率は88%であった。えられたラテックスは、固形分濃度30%、平均粒子径280nm、粒子径分布の変動係数25%、ゲル含有量85%で

あった。

【0137】つぎに、搅拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに以下

成分	量 (部)
純水	240
得られたシリコーンゴム (固体分)	30

つぎに、系を搅拌しながらチッ素気流下で、

成分	量 (部)
BA	70
メタクリル酸アリル (A1MA)	1.3
CHP	0.3

からなる混合液を一括で追加して、そのうち60℃まで昇温し、60℃に到達後、追加後30分搅拌したのち、純水10部、SFS0.2部、硫酸第一鉄0.01部、EDTA1.5部からなる水溶液を一括で添加して重合を開始した。1時間搅拌を続けたのち、重合を終了させ、シリコーン・アクリル複合ゴム (F-3) ラテックスをえた。重合転化率は98%であった。えられたラテックスは、固体分濃度30%、平均粒子径350nm、粒子径分布の変動係数30%、ゲル含有量96%であった。該複合ゴム中のシリコーン含有量は仕込み量より30%である。

【0139】えられたシリコーン・アクリル複合ゴム

成分	量 (部)
純水	200
ロジン酸ナトリウム	0.6
SFS	0.4
EDTA	0.01
硫酸第一鉄	0.0025

を一括して仕込んだ。

【0141】系を搅拌しながらチッ素気流下に40℃ま

成分	量 (部)
BA	50
A1MA	0.2
CHP	0.05

からなる混合物を連続的に3時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃で1時間搅拌をつづけた後、以下の成分

成分	量 (部)
BA	50
A1MA	0.8
CHP	0.05

滴下終了後、40℃で1時間搅拌をつづけて重合を終了させた。重合転化率は97%であった。えられたラテックスはpHは8.2、固体分濃度33%、平均粒子径110nm、粒子径分布の変動係数23%、ゲル含有量98%であった。

【0143】つぎに、製造例1の(4)のグラフト重合処方において、複合ゴム (F-1) の代わりに、えられたアクリルゴムを用いた以外は同様にしてアクリルゴムグラフト共重合体 (B-1) のラテックスをえた。グラ

の成分を一括して仕込んだ。

【0138】

成分	量 (部)
純水	240
得られたシリコーンゴム (固体分)	30

(F-3) を、製造例1の(4)のグラフト重合処方において、複合ゴム (F-1) の代わりに用いたほかは製造例1の(4)のグラフト重合処方と同様にして複合ゴムグラフト共重合体 (A-4) のラテックスをえた。えられたラテックスは、固体分濃度29%、平均粒子径580nm、粒子径分布の変動係数28%であった。グラフト共重合体のグラフト率は68%であった。

【0140】製造例5

【アクリルゴムグラフト共重合体 (B-1) の製造】搅拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに

成分	量 (部)
純水	200
ロジン酸ナトリウム	0.6
SFS	0.4
EDTA	0.01
硫酸第一鉄	0.0025

で昇温させ、40℃到達後、

成分	量 (部)
BA	50
A1MA	0.2

からなる混合物を連続的に3時間かけて滴下した。

【0142】

成分	量 (部)
BA	50
A1MA	0.8

ト単量体の重合転化率は98%であった。えられたラテックスは、固体分濃度29%、平均粒子径190nm、粒子径分布の変動係数20%であった。グラフト共重合体のグラフト率は67%であった。

【0144】製造例6

【アクリルゴムグラフト共重合体 (B-2) の製造】製造例2のグラフト重合処方において、複合ゴム (F-1) の代わりに、製造例5で製造したアクリルゴムを用いた以外は同様にしてアクリルゴムグラフト共重合体

(B-2) のラテックスをえた。グラフト単量体の重合転化率は97%であった。えられたラテックスは、固形分濃度29%、平均粒子径130nm、粒子径分布の変動係数22%であった。グラフト共重合体のグラフト率は54%であった。

【0145】製造例7

[アクリルゴムグラフト共重合体(B-3)の製造] 製造例3の(2)のグラフト重合処方において、複合ゴム(F-2)の代わりに、製造例5で製造したアクリルゴムを用いた以外は同様にしてアクリルゴムグラフト共重合体(B-3)のラテックスをえた。グラフト単量体の重合転化率は99%であった。えられたラテックスは、固形分濃度29%、平均粒子径120nm、粒子径分布の変動係数22%であった。グラフト共重合体のグラフト率は18%であった。

【0146】製造例8

[シリコーンゴムグラフト共重合体(B-4)の製造] 製造例2のグラフト重合処方において、複合ゴム(F-1)の代わりに、製造例1で製造したシリコーンゴムを用いた以外は同様にしてシリコーンゴムグラフト共重合体(B-4)のラテックスをえた。グラフト単量体の重合転化率は97%であった。えられたラテックスは、固形分濃度29%、平均粒子径100nm、粒子径分布の変動係数35%であった。グラフト共重合体のグラフト

率は50%であった。

【0147】製造例9～11

[芳香族ビニル系樹脂(T-1)～(T-3)の製造] 搅拌機、還流冷却器、チップ素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水250部、乳化剤であるジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.0部、SFSO.5部、EDTA0.01部、硫酸第一鉄0.0025部を仕込み、系を搅拌しながらチップ素気流下に60℃まで昇温させた。60℃到達後、表1に示される1段目単量体混合物を一括で添加したのち、2段目単量体混合物を連続的に6時間滴下した。またジオクチルスルホコハク酸ナトリウムを滴下1時間目に0.5部、3時間目に0.5部追加した。滴下終了後、60℃で1時間搅拌を続けることによって芳香族ビニル系樹脂(T-1)～(T-3)のラテックスをえた。転化率、固形分濃度を表1に示す。

【0148】なお、表1中の略号は、以下のことを示す。

AN:アクリロニトリル

ST:ステレン

α S: α -メチルスチレン

PMI:N-フェニルマレイミド

【0149】

【表1】

製造例番号	樹脂	芳香族ビニル系樹脂の組成(部)								重合転化率(%)	固形分濃度(%)		
		1段目単量体混合物				2段目単量体混合物							
		AN	ST	α S	PMI	t-DM	CHP	AN	α S	t-DM	CHP		
9	T-1	25	75	—	—	0.3	0.2	—	—	—	99	29	
10	T-2	—	—	75	—	0.2	—	25	—	0.2	0.3	95	28
11	T-3	17	63	—	20	0.2	0.3	—	—	—	—	98	29

なお、実施例で用いた熱可塑性樹脂は、製造例9～11で製造したもの以外に以下のものを使用した。

ポリ塩化ビニル(PVC):鐘淵化学工業(株)製:カネビニールS1008およびスズ系安定剤(日東化成(株)製:N-2000E)。

ポリカーボネート(PC):出光石油化学(株)製タフロンA-2200

ポリブチレンテレフタレート(PBT):ヘキストセラニーズ製セラネックス1600A

実施例1～3、比較例1～4

[複合ゴムグラフト共重合体(A)とアクリルゴムグラフト共重合体(B)とからなる耐衝撃性樹脂組成物の製造] 複合ゴムグラフト共重合体(A-1)または(A-4)のラテックスとアクリルゴムグラフト共重合体(B-1)のラテックスを表2に示す配合比率(固形分)で

配合し、混合ラテックスを調製した。ついで、塩化カルシウム2部を加えて凝固させ、凝固スラリーを脱水乾燥して耐衝撃性樹脂組成物の粉末をえた。

【0150】ついで、えられた樹脂粉末100部に対して、フェノール系安定剤(旭電化工業(株)製、AO-20)0.2部およびエチレンビスステアリルアミド0.5部を配合し、単軸押出機(田端機械(株)製HW-40-28)で溶融混練し、ペレットを製造した。このペレットを(株)ファンック(FANUC)製のFAS100B射出成形機を用いてシリンダー温度240℃に設定してアイゾット試験片および板状成形体を作製し、アイゾット試験および摺動性評価を行った。結果を表2に示す。

【0151】

【表2】

		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	4
グラフト共重合体(A) (部)	A-1	90	90	20	100	—	—	—
	A-4	—	—	—	—	90	90	—
グラフト共重合体(B) (部)	B-1	10	—	80	—	10	—	100
	B-4	—	10	—	—	—	10	—
アイソット強度 (kg·cm/cm)	23°C	30	85	22	29	15	19	8
	-30°C	14	16	9	11	5	8	2
動摩擦係数		0.15	0.12	0.22	0.13	0.18	0.16	0.35

表2の実施例1から、シリコーンゴムとブタジエンゴムからなる複合ゴムグラフト共重合体と少量のアクリルゴムグラフト共重合体または少量のシリコーンゴムグラフト共重合体を併用すると、該複合ゴムグラフト共重合体のみ（比較例1）のばあい、または、シリコーンゴムとアクリルゴムからなる複合ゴムグラフト共重合体と少量のアクリルゴムグラフト共重合体または少量のシリコーンゴムグラフト共重合体を併用（比較例2、3）したばあいよりも耐衝撃性-摺動性バランスが優れることがわかる。また、実施例2より、アクリルゴムグラフト共重合体と少量のシリコーンゴムとブタジエンからなる複合ゴムグラフト共重合体を併用したばあい、アクリルゴムグラフト共重合体のみ（比較例4）のばあいより耐衝撃性-摺動性バランスが優れることがわかる。

【0152】実施例4～6および比較例5～8

【複合ゴムグラフト共重合体（A）、グラフト共重合体

（B）および熱可塑性樹

脂とからなる耐衝撃性樹脂組成物の製造】複合ゴムグラフト共重合体（A-2）のラテックス、アクリルゴムグラフト共重合体（B-2）またはシリコーンゴムグラフト共重合体（B-4）、製造例9～11で得た熱可塑性樹脂（T-1～T-3）のラテックスを表3に示す配合比率（固形分）で配合し、混合ラテックスを調製した。ついで、塩化カルシウム2部を加えて凝固させ、凝固スラリーを脱水乾燥して耐衝撃性樹脂組成物の粉末をえた。

【0153】ついで、えられた樹脂粉末を実施例1と同様に射出成形により板状成形体を作製し、落錘衝撃強度の評価を行った。また、ペレットを用いて射出成形加工性を評価した。結果を表3に示す。

【0154】

【表3】

		実施例			比較例			
		4	5	6	5	6	7	8
グラフト共重合体(A) (部)	A-2	5	5	5	—	—	—	—
	A-4	—	—	—	—	—	—	—
グラフト共重合体(B) (部)	B-2	23	28	28	33	33	33	—
	B-4	5	—	—	—	—	—	33
熱可塑性樹脂(部)	T-1	67	—	—	67	—	—	67
	T-2	—	67	—	—	67	—	—
	T-3	—	—	67	—	—	67	—
落錘強度(kg·m)		-30°C	2.8	1.7	1.5	1.6	1.1	1.1
加工性(mm)		—	710	480	560	690	480	570
落錘強度(kg·m)		-30°C	2.8	1.7	1.5	1.6	1.1	0.5
加工性(mm)		—	710	480	560	690	480	570

表3より本発明の樹脂組成物は、耐衝撃性、加工性のバランスが優れることがわかる。

【0155】実施例7～9および比較例9～11

【複合ゴムグラフト共重合体（A）、グラフト共重合体（B）および熱可塑性樹脂とからなる耐衝撃性樹脂組成物の製造】複合ゴムグラフト共重合体（A-3）のラテックスとアクリルゴムグラフト共重合体（B-3）のラテックスを表4に示す配合比率（固形分）で配合し、混合ラテックスを調製した。ついで、塩化カルシウム2部を加えて凝固させ、凝固スラリーを脱水乾燥して耐衝撃性樹脂組成物の粉末をえた。

【0156】ついで、耐衝撃性樹脂組成物の粉末と各種熱可塑性樹脂とを表4に示す割合になるように混合して

以下の条件で射出成形し、評価した。

【0157】実施例7および比較例9では、単軸押出機（田端機械（株）製 HW-40-28）で溶融混練し、ペレットを製造した。このペレットを（株）ファンナック（FANUC）製のFAS100B射出成形機を用いてシリンダー温度195°Cに設定して1/4インチのアイソット試験片を作製し、評価を行った。

【0158】実施例8～9および比較例10～11では、2軸押出機（日本製鋼所（株）製TEX44SS）で280°Cにて溶融混練しペレットを製造した。えられたペレットをシリンダー温度270°Cに設定した（株）ファンナック（FANUC）製のFAS100B射出成形機で1/4インチのアイソット試験片を作製し、評価を

行った。結果を表4に示す。

【表4】

【0159】

		実施例			比較例		
		7	8	9	9	10	11
グラフト共重合体(A) (部)	A-3	3	6	6	—	—	—
グラフト共重合体(B) (部)	B-3	7	14	14	10	20	20
熱可塑性樹脂(部)	PVC	90	—	—	90	—	—
	PC	—	80	—	—	80	—
	PBT	—	—	80	—	—	80
アソ'ット (kg·cm/cm)	23°C	101	55	30	21	38	21
	0°C	18	41	19	10	25	11

表4より本発明の樹脂組成物は、耐衝撃性が優れること
がわかる。

【発明の効果】本発明によれば、耐衝撃性、特に低温下
での耐衝撃性が優れた樹脂組成物をうることができる。

【0160】

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード' (参考)
C 0 8 L 25/16		C 0 8 L 25/16	
27/06		27/06	
33/10		33/10	
35/06		35/06	
51/06		51/06	
51/08		51/08	
67/00		67/00	
69/00		69/00	
71/12		71/12	
77/00		77/00	

F ターム(参考) 4J002 BC03X BC06X BC09X BD04X
BG05X BH02X BN12W BN22W
CF03X CG00X CH07X
4J026 AA45 AA67 AA68 AA69 AA71
AB44 AC18 BA09 BA27 BA31
DA04 GA09